



とから成っており、かつ熱分解ガスクロマトグラフ

フィーによる分析で、①2-メチルフェニール、  
②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェ  
ニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および  
⑤トリアルシルシオマレートおよび/またはト  
リアリルシオマレートが熱分解生成物として生成  
し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等  
式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40 \quad (5)$$

(ここで、(1)、(2)、(3)、(4) および  
(5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④およ  
び⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラフのピー  
ク面積を表わす。)

かつ炭酸化複合材料をクロロホルムにより23℃で  
12時間処理することによって得られるクロロホル  
ム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物の量  
が炭酸化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物を基  
とした炭酸化複合材料の平均炭化率が、

0.5 モル%以上50モル%以下である請求項4記載  
の炭酸化複合材料。

8) 炭酸化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物と基  
材とから成る炭酸化複合材料であって、炭酸化ポリ  
フエニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム  
抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂とクロロ  
ホルム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物

もよい。)

で現われる単位を含むポリフエニレンエーテル  
樹脂であり、mが1のときQ' は水素原子を表わし、  
mが2のときQ' は一分子中に2個のフェニール  
性水素基を持ち、フェニール性水素基のオルト位  
およびパラ位に環上不活性な置換基を有する2置  
換基フェニール化合物の残基Qおよび/または、  
アルキル基および/またはプロパルギル基で置換さ  
れたQを表わし、Q' と結合した2つのポリフエ  
ニレンエーテル単位は同じでも異なってもよい。  
9) 炭酸化ポリフエニレンエーテル樹脂のアルキル基  
および/またはプロパルギル基の平均炭化率が  
0.5 モル%以上50モル%以下である請求項4記載  
の炭酸化複合材料。

8) 炭酸化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物と基  
材とから成る炭酸化複合材料であって、炭酸化ポリ  
フエニレンエーテル樹脂組成物がクロロホルム  
抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂とクロロ  
ホルム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物

ニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、か  
つ熱分解ガスクロマトグラフによる分析で、

①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェ  
ニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-ト  
リメチルフェニール、および⑤トリアルシルシ  
オマレートおよび/またはトリアルシルシオマレ  
ートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~  
⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40 \quad (5)$$

(ここで、(1)、(2)、(3)、(4) および  
(5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④およ  
び⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラフのピー  
ク面積を表わす。)

かつ炭酸化複合材料と炭酸化複合材料とから成  
る炭酸化複合材料であって、炭酸化ポリフエニレンエー  
テル樹脂組成物がクロロホルム抽出性ポリフエニ  
レンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフエ

さらに本発明は、炭酸化性ポリフエニレンエー  
テル樹脂組成物と基材とから成る炭酸化複合材料、  
及び炭酸化性複合材料を炭酸化して得られる炭化複  
合材料、並びに炭酸化複合材料と金属質とから成  
る炭酸体に関する。  
(従来の技術)

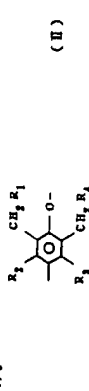
近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の  
分野における実装方法の小形化、高密度化への指  
向は著しいものがあり、それに伴って材料の面で  
もより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要  
求されつつある。例えばプリント配線基板として  
は、従来からフェニール樹脂やエポキシ樹脂など  
の炭酸化性樹脂を基材とした銅張り炭酸化樹脂が用  
いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく  
有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘  
電特性が悪いという欠点を持っている。この問題  
を解決する新しい材料としてポリフエニレンエー  
テルが近年注目をおび銅張り炭酸化樹脂への応用が試  
みられている。

ポリフエニレンエーテルは機械的特性と電気的

として、2-アリル-6-メチルフェニールまた  
は2,6-ジアリルフェニールの重合体をJournal of  
Polymer Science 誌、第49巻、297頁(1981)に開  
示している。しかしながら、これらの単量重合で  
は低分子量体のみしか得られず、しかも得られた  
ポリマーを空気中に放置すると、2、3週間後で硬  
化して使用不能となる。

米国特許第3281593号および同3422082号には、  
2,6-ジメチルフェニールと2-アリル-6-メチ  
ルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールとの  
共重合体が開示されている。この共重合体は、分  
子量は高いものの溶融温度が炭酸化温度よりも高い  
ため炭酸化を行うことは不可能である。かかる炭  
酸化の改良方法として米国特許第3422082号にお  
いては多量の可塑剤の使用が試みられているが、  
これはポリフエニレンエーテルの優れた誘電特性  
(低誘電率、低誘電正接)を阻害するだけでなく、耐  
熱性、耐薬品性の低下にもつながる。またこの炭  
酸化体の引張り強度は、実施例7に示されるように  
23kg/cm<sup>2</sup>と極めて低い値であり、実用に耐えら

て0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ炭ク  
ロホルム抽出性ポリフエニレンエーテル樹脂組  
成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、  
トリアルシルシオマレートおよび/またはトリ  
アルシルシオマレートを含有することを特徴とする炭酸  
体。



(ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> およびR<sub>4</sub> は各々独  
立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基で  
あり、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> の少なくとも1つは水素以外で  
あり、かつR<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は同一でも異なってもよい。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

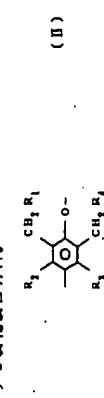
本発明は、炭酸化性ポリフエニレンエーテル樹脂  
組成物、および炭酸化複合材料を炭酸化して得られる  
炭酸化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物に関する。

特性に優れたエンジニアリングプラスチックであ  
り、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント  
基板材料として利用しようとした場合、極めて  
高いハング耐熱性が要求されるため、ポリフエニ  
レンエーテル本来の耐熱性では決して十分とは言  
えない。即ち、ポリフエニレンエーテルは200℃  
以上の高温に曝されると変形を起こし、機械的強  
度の著しい低下や、樹脂表面に回割として形成  
された細孔の割れを引き起こす。またポリフエニ  
レンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては  
強い低抗性を有するものの芳香族炭酸化水素化合物  
やハロゲン置換炭酸化水素化合物に対する低抗性が  
極めて低く、これらの溶媒に溶解する。

ポリフエニレンエーテルの耐熱性と耐薬品性を  
改善する方法の一つとして、ポリフエニレンエー  
テルの鎖中に炭酸化性の官能基を導入しさらに炭化  
させて炭酸化ポリフエニレンエーテルとして利用す  
る方法が提案されているが、今のところ満足すべ  
き解決法は得られていない。

Kurlanらは、炭酸化性のポリフエニレンエーテル

準として0.01重量%以上5重量%以下であり、か  
つクロロホルム抽出性ポリフエニレンエーテル  
樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位  
および、トリアルシルシオマレートおよび/ま  
たはトリアルシルシオマレートを含有することを特徴と  
する炭酸化複合材料。



(ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> およびR<sub>4</sub> は各々独  
立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基で  
あり、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> の少なくとも1つは水素以外で  
あり、かつR<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> は同一でも異なってもよい。)

7) 炭酸化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物と基  
材とが炭酸化された炭酸化複合材料と金属質とから成  
る炭酸体であって、炭酸化ポリフエニレンエー  
テル樹脂組成物がクロロホルム抽出性ポリフエニ  
レンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフエ



する硬化複合材料を提供する。

最後に本発明の第5は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とが重合された硬化複合材料と金属箔とから成る積層体であって、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物がクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、かつ熱分解成分がクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のラファイによる分析で①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリルイソシアレートおよび/またはトリアリルシアレートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで (1)、(2)、(3)、(4) および

— 23 —

レンエーテルであって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下のものを指す。

$$\frac{\text{平均置換率}}{\text{アリル基および/またはプロパルギル基の全モル数}} \times 100 (\%)$$

フェニル基の全モル数

(1)

一般式 (1) において、m は1または2の置換率を示す。また J' は、一般式



で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂を示し、ここで R1 ~ R4 は各々独立に水素原子、アリル基、またはプロパルギル基であり、R1 ~ R4 の少なくとも一つは水素以外であり、かつ R1 ~ R4 は同一であっても異なってもよい。Q' は、m が1のとき水素原子を表わし、

— 25 —

(5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解成分のクロマトグラムのピーク面積を表わす。

かつ該樹脂体とクロホルムにより23℃で12時間処理することによって得られるクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量%以上5重量%以下であり、かつ該クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前記一般式 (II) で表わされる単位および、トリアリルイソシアレートおよび/またはトリアリルシアレートを含むことを特徴とする樹脂体を提供す。

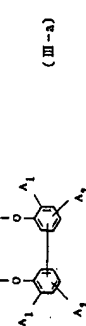
以上の5つの発明について以下に詳しく説明する。

本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の (a) 成分として用いられる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂とは、下記一般式 (1) から実質的に構成されるアリル基および/またはプロパルギル基で置換されたポリフェニ

— 24 —

m が2のときは分子中に2個のフェニル性水素原子を持ち、フェニル性水素基のオルト位およびパラ位に置換不活性な置換基を有する2官能性フェニル化合物の試薬 Q および/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換された Q を表わす。また m が2のとき、Q' と結合した2つのポリフェニレンエーテル単位は同じでも異なってもよい。

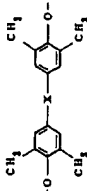
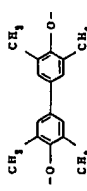
Q で表わされる2官能性フェニル化合物の代表的な例としては、次の2種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。



— 26 —

(式中、A1、A2 は同一または異なる炭素数1~4の直鎖状アルキル基を表わし、X は脂肪族炭化水素基および/またはの置換誘導体、芳香族炭化水素基および/またはの置換誘導体、アラールキル基および/またはの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし A2 と直接結合した2つのフェニル基、A2 と X の結合位置はすべてフェニル性水素基のオルト位およびパラ位を示す。)

具体例として、



— 27 —

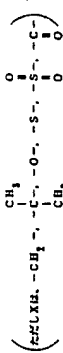
Q (J' - H) は、式中、m は1または2の置換率であり、J は次の一般式で表わされる単位から成るポリフェニレンエーテル単位であり、



m が1のとき Q は水素原子を表わし、m が2のとき Q は前記一般式 (III-a)、(III-b) の2官能性フェニル化合物の試薬を表わす。

で表わされるポリフェニレンエーテルを有機金属でメタル化する工程および、アリルハライドおよび/またはプロパルギルハライドで置換反応する工程より成る方法を挙げることができる。また、第2の製造方法として、一般式

Q' - (J' - H) は、式中、m は1または2の置換率であり、J' は一般式

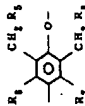


等が挙げられる。

一般式 (I) の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の具体例としては、ポリ (2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) をアリル基および/またはプロパルギル基で置換反応して得られる樹脂、あるいは上記の2官能性フェニル化合物 Q (J' - H) の共存下に2,6-ジメチルフェニールを重合して得られた2官能性ポリフェニレンエーテルをさらにアリル基および/またはプロパルギル基で置換反応して得られる樹脂を挙げることができる。

一般式 (I) の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば特開昭62-224146号、同62-224147号に開示された方法を挙げることができ、すなわち、第1の方法として、一般式

— 28 —



(ここで、R5、R6、R7 および R8 は各々独立に水素原子またはアリル基であり、R5 ~ R8 の少なくとも1つはアリル基であり、かつ R5 ~ R8 は同一でも異なってもよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、m が1のとき Q' は水素原子を表わし、m が2のとき Q' は前記一般式 (III-a)、(III-b) の2官能性フェニル化合物の試薬および/または、アリル基で置換された Q を表わす。)

から實質的に構成されるアリル基置換ポリフェニレンエーテルのアリル基の二重結合にハロゲンが付加させる工程および金属アミドで脱ハロゲン化水素させる工程より成る方法を挙げることができる。

一般式 (I) の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については特に制限されず、低分子

— 30 —



4秒間熱分解すると、①2-メチルフェノール、②2,6-ジメチルフェノール、③2,4-ジメチルフェノール、④2,4,6-トリメチルフェノール、および⑤トリアリンシアマレートおよび/またはトリアリンシアマレートの5種類ないしは6種類の特効的な熱分解生成物が生成し、これらの生成物の間には

$$\frac{0.05 \leq (1) + (2) + (3) + (4)}{100 \leq 40} \times (5)$$

という関係が常に成立する。ここで(1)～(5)はそれぞれ熱分解成分①～⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を改む。上記の熱分解生成物のうち①～④はポリフェニレンエーテルに起因する生成物であり、その生成機構については例えば、Journal of Applied Polymer Science 誌、第22巻、2491頁(1978)に詳細に報告されている。

本発明の第1として説明した硬化性ポリフェニ

- 39 -

すれば本分析を行うにあたっては十分である。不活性ガスとしてはヘリウムまたは窒素がガスクロマトグラフのキャリアーガスとして望ましく利用できる。熱分解させる試料の形状としては、再現性を良くする目的で微粉末化することが好ましい。

ガスクロマトグラフの分離カラムとしては、上記の5つないし6つの熱分解生成物が完全に分解でき、さらに、特に限定されるものではないが、メチルシリコーン系の非極性カラムないしはこれと同程度の非極性を有するカラムが最も良好に使用できる。カラムの形状としては充填カラムであってもキャピラリーカラムであっても良く、特に後者は分離能が優れており良好に使用できる。またカラム温度についても特に限定する値はないが、室温付近から毎分10度ないし20度ずつ昇温するものが分析時間が短縮できて有効である。

本分析でガスクロマトグラフの検出器として利用できるのは、熱分解型検出器(TCD)と水素炎イオン化型検出器(FID)であり、質量分析装置(MS)と接続して熱分解GCMSとして

- 41 -

-437-

レンエーテル樹脂組成物中のトリアリンシアマレートおよび/またはトリアリンシアマレートの占める割合が大きくなると、それに対応して①～⑤の生成量に対する⑥の生成量が増大する。先の不等式で計算される値が0.05未満の場合には、トリアリンシアマレートおよび/またはトリアリンシアマレートの量が不足し、耐薬品性の改善が不十分となると好ましくない。逆に不等式の値が40を超えると、導電特性が低下したり脆い材料となるので好ましくない。

この熱分解ガスクロマトグラフィーに用いられる熱分解の方法は、本発明の実施する上で特に限定されるものではなく、加熱フィラメント法、加熱法、高周波誘導加熱法、レーザー加熱法等あらゆる方法が利用できる。特に高周波誘導加熱法(キュービートパイロライザー)は非常に迅速な加熱が可能であり、かつ得られる温度が正確で再現性があるため本分析に最適である。

熱分解条件は、特に限定するものではないが、例えば不活性ガス雰囲気下、500度で4秒間加熱

- 40 -

利用することも可能である。また定性を目的としてフーリエ変換型IR(FT-IR)を検出器代りに用いることもできる。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を解析する手法として熱分解ガスクロマトグラフィーと並んで有効な方法は、クロホルム抽出物の解析である。本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、クロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成っており、このうちクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量をクロホルム抽出率により決定できる。ここで言うクロホルム抽出率とは、該硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物をクロホルム中に23度で12時間浸漬し得られる値であり、該樹脂組成物のクロホルム浸漬前の量を基準として次式に従って計算される。

(以下空白)

- 42 -

クロホルム抽出率 =

$$\frac{\text{クロホルム抽出後の重量} - \text{浸漬後の重量}}{\text{クロホルム浸漬前の重量}} \times 100(\%)$$

クロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01重量%以上5重量%以下である。0.01重量%未満の場合は、硬化性が悪くなり好ましくない。逆に5重量%を超えるときは耐薬品性が不十分でありやが好ましくない。クロホルムに浸漬させる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の形状としては、クロホルムの除去しやすさを考慮してフィラメントまたは粉末状が最も好ましい。

クロホルム抽出率の測定は、クロホルムの代りに重クロホルムを用いて行うことでもできるが、この場合抽出物の重クロホルム溶液のNMRスペクトルを測定することにより、クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の成分およびその構造を知ることが可能である。

本発明にかかわるクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中には、次の一般式(II)

- 43 -

はなく、一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルとトリアリンシアマレートおよび/またはトリアリンシアマレートの比率は問わない。また一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルの平均置換率についても、本発明の第1に示した(a)成分の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の平均置換率に一致するわけではなく、さらに、(a)成分中のQ'で表わされる水素または2官能性フェノール化合物の置換について、抽出物中に確認できてもよく確認できなくとも構わない。これらのクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造確認の手段としては、前述の通りNMRスペクトル法が有効であるが、その中でも特に<sup>1</sup>H-NMRが有効である。またIRスペクトル法も利用できる。

以上述べた本発明の第2である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1は、その優れた耐薬品性である。トリアリンシアマレートおよび/またはトリアリンシアマレートを含まないポリフェニレンエー

- 45 -

-438-

で表わされる単位および、トリアリンシアマレートおよび/またはトリアリンシアマレートが含まれる。



(ここで、R<sub>1</sub>・R<sub>2</sub>・R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の少なくとも1つは水素以外であり、かつR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は同一でも異なってもよい。)

本発明におけるクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物のうち硬化過程において硬化反応に十分参与できなかった成分が抽出されたものである。しかし該クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成は、必ずしもその硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成と一致するわけ

- 44 -

テルのみの硬化体が、トリクロエチレン中での煮沸により著しく膨潤し、外観の硬化が甚しいのに対し、本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は同じ処理を施しても膨潤は小さく、外観の硬化も認められなかった。また第2の特徴は、ポリフェニレンエーテルの優れた導電特性(低誘電率、低誘導正接)が損われていないことであり、プリント基板等の材料として有用である。さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリンシアマレートおよび/またはトリアリンシアマレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生成物が生じず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

次に本発明の第3である硬化性複合材料について説明する。この硬化性複合材料は、本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂

- 46 -

脂組成物と基材とからなる複合材料である。本発明に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、セロップドマツ、サーフェシングマツなどの各種ガラス布；セラミック繊維布、アスベスト布、金属繊維布およびその混合組成物もしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、全芳香族ポリアミド繊維などの合成繊維から成る繊維布または不織布；綿布、麻布、フェルトなどの天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙・ガラス繊維紙などの天然セルロース系布などが、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

本発明の第1に示した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と上記の基材を複合化する方法としては、既述樹脂組成物を前述のハロゲン置換炭化水素や芳香族炭化水素などのうちから選んだ母液または混合溶剤に溶解させ、基材に含浸させた後乾燥する方法とされる。含浸は通常浸漬（ディッピング）または塗布によって行なわれる。

を95～100重量％、より好ましくは90～200重量％、さらに好ましくは80～300重量％とするのがよい。基材が5重量％より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が80重量％より多くなると複合材料の電気特性が劣り好ましくない。

以上述べた本発明の第3である硬化性複合材料の特徴としては、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特徴は優れた成膜性、表面の平滑性、べたつきの無い取扱い性、優れた電気特性、第2に耐環境安定性であり、第3に優れた熱成形性である。

次に本発明の第4である硬化性複合材料について説明する。この硬化性複合材料は、本発明の第2として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる複合材料であり、特に限定するものではないが、本発明の第3の硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得ることができる。例えば硬化性複合材料を複合

合後には必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの樹脂組成物の異なる複数の層を用いて含浸を繰り返して、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂組成物を調整することも可能である。

本発明の硬化性複合材料に適した樹脂組成物は、本発明の第1の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と同様、(a)成分の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂が98～40重量％、(b)成分のトリアルシルシオキシマレートおよび/またはトリアルシオキシマレートが2～80重量％の割合であり、前述の開始剤がさらに第3の成分として配合してよい。開始剤の好ましい量は本発明の第1と同様で、(a)成分と(b)成分の和を基準として0.1～10重量％、より好ましくは0.1～5重量％である。開始剤の他に目的に応じて前述の充填材や添加剤を配合することもできる。

本発明の硬化性複合材料における基材と樹脂組成物の配合比は特に限定されるものではないが、基材が5～90重量％、より好ましくは10～80重量％、さらに好ましくは20～70重量％に対し、樹脂組成

物を95～100重量％、より好ましくは90～200重量％、さらに好ましくは80～300重量％とするのがよい。基材が5重量％より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が80重量％より多くなると複合材料の電気特性が劣り好ましくない。

以上述べた本発明の第3である硬化性複合材料の特徴としては、本発明の第1で述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特徴は優れた成膜性、表面の平滑性、べたつきの無い取扱い性、優れた電気特性、第2に耐環境安定性であり、第3に優れた熱成形性である。

樹脂組成物は熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析で、①2-メチルフェニール、②2,6-ジメチルフェニール、③2,4-ジメチルフェニール、④2,4,6-トリメチルフェニール、および⑤トリアリールシオキシマレートおよび/またはトリアルシオキシマレートのピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$\frac{0.05 \leq (1) + (2) + (3) + (4)}{100 \leq 40}$$

ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を意味する。

かつ硬化性複合材料をクロロホルムにより28℃で12時間処理することによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基準として0.01重量％以上5重量％以下であり、か

りフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴がそのままあてはまる。すなわち、その第1の特徴は優れた耐腐蝕性であり、第2の特徴は優れた電気特性であり、第3に均一でポイドのない成形品が得られるという点である。これに加えて、本発明の硬化性複合材料はハンダ耐熱性に優れており、200℃のハンダ浴の上で120秒間加熱を続けても何ら外観の変化は認められなかった。また機械強度と寸法安定性(X-YおよびZ方向)にも優れていた。これらの特徴はいずれも、この硬化性複合材料がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

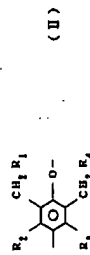
最後に本発明の第5である樹脂組成物について説明する。この樹脂組成物は、本発明の第4として述べた硬化性複合材料と金属箔とからなる樹脂組成物である。本発明に用いられる金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5～200 μm、より好ましくは5～100 μmの範囲である。

本発明の樹脂組成物を得る方法は、特に限定される

本発明の硬化性複合材料における基材と樹脂組成物の配合比は特に限定されるものではないが、基材が5～90重量％、より好ましくは10～80重量％、さらに好ましくは20～70重量％に対し、樹脂組成物を95～100重量％、より好ましくは90～200重量％、さらに好ましくは80～300重量％とするのがよい。基材が5重量％より少なくなると複合材料の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が80重量％より多くなると複合材料の電気特性が劣り好ましくない。

本発明の硬化性複合材料は、本発明の第2として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材との複合材料であるので、本発明の第2で説明した硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をそのまま当てはめることができる。すなわち、本発明の硬化性複合材料の樹脂組成物は、クロロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とからなる硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物であり、硬化性ポリフェニレンエーテル

樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアルシルシオキシマレートおよび/またはトリアルシルシオキシマレートを含有することを特徴としている。



(ここで、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は各々独立に水素原子、アリール基またはプロパルギル基であり、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>の少なくとも1つは水素以外であり、かつR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は同一でも異なってもよい。)

熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析の方法やクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の解析手法等については、本発明の第2の項で述べた通りである。

以上述べた本発明の第4である硬化性複合材料の特徴としては、本発明の第2で述べた硬化性

ものではないが、例えば本発明第3の硬化性複合材料と金属箔を目的に応じて適当な厚さの被覆層を合わせ、加熱加圧下に各層間を接合せしめると同時に熱硬化を行うことにより得ることができる。この被覆層は、被覆に要り得ることもできるし、中間層として用いることもできる。また本発明の第1として述べた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と金属箔を組み合わせ用いてもよい。さらには、一度被覆硬化させた被覆層どうし、あるいは被覆層と金属箔を上記硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物や硬化性複合材料を介して被覆し、新たな層構造の被覆層を得ることも可能である。金属箔の厚さには任意の厚さを用いることもできる。被覆層としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

被覆層と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ被覆層として得た未

硬化あるいは半硬化の被覆層を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度 100〜350℃、圧力 0.1〜1000kg/cm<sup>2</sup>、時間 1分〜5時間の範囲、より好ましくは、温度 150〜300℃、圧力 1〜500 kg/cm<sup>2</sup>、時間 1分〜3時間の範囲で行えばよい。

本発明の被覆層における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材 5〜90重量%、より好ましくは 10〜80重量%、さらに好ましくは 20〜70重量%に對し、樹脂成分を 95〜10重量%、より好ましくは 90〜20重量%、さらに好ましくは 80〜30重量%とするのがよい。基材が 5%より少なくなると被覆層の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が 90重量%より多くなると被覆層の電気特性が劣り好ましくない。

本発明の被覆層は、本発明の第4として述べた硬化性複合材料と金属箔とから成る被覆層であるので、その特徴および分析方法は本発明の第4の項で述べた通りである。

エーテル樹脂の代表的な例として、表1に示すようなアリル基置換ポリフェニレンエーテルを合成した。合成法はいずれも同様であるが、代表例として実施例3について説明する。

30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/C$ が0.37であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) (以下PPE-1と略称する。) 350gをテトラヒドロフラン(以下THFと略称する。) 1.0ℓに溶解させ、n-ブチルチウム(1.5モル/ℓ、ヘキサン溶液) 300 mlを加えて窒素雰囲気下、40℃で1時間反応させた。続いてアリルプロマイド30mlを加え、40℃のままさらに30分間攪拌した。最後に水 2.8ℓとメタノール 2.8ℓの混合溶液を加え、ポリマーを析出した。濾過とメタノール洗浄を5回繰り返した後、80℃で14時間真空乾燥させ、白色粉末状のアリル基置換PPE-1を得た。<sup>1</sup>H-NMRにより求めたアリル基の平均置換率は10%であった。また30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{sp}/C$ は0.81であった。

パーヘキシン25Bを開始剤として用いキヤスティン法によりフィルム状の樹脂組成物を得た。いずれも成膜性に優れ、平滑でたつきのないフィルムが得られた。TMAで求めたガラス転移温度を表1にまとめた。

以上のフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性にも優れたものがあった。

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物  
上記の方法で得た樹脂組成物のフィルムを12枚重ね合わせ、真空プレスにより室温から280℃まで加熱圧縮し、280℃で30分間保持後、冷却して厚さ約1mmのシート状硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得た。いずれの実例についてもフィルムのガラス転移温度が低く流動性に優れていたため、プレス成形は容易であった。得られたシート状硬化物の物性を表2にまとめた。各物性の測定は次に述べる方法により行った。

(以下余白)

- 60 -

# (ガスクロマトグラフ)

ヒューレットパッカード 5890A  
カラム J & W社 DB-1  
0.25mm I.D. × 30m  
カラム温度 50℃より10℃/分で昇温  
キャリヤーガス He  
検出器 FID  
ガスクロマトグラフのピークの同定は、市販の試験を標準として用い、保持時間、質量スペクトルおよびPT-IRスペクトルを比較することにより行った。

フェノール類とTALICの熱分解生成比は次式に従って計算した。

フェノール類とTALICの熱分解生成比=

$$\frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100$$

(式中、(1)は2-メチルフェノールの、(2)は2,6-ジメチルフェノールの、(3)は2,4-ジメチルフェノールの、(4)は2,4,6-トリメチルフェノールの)

- 62 -

実施例1、2および4〜7についても、n-ブチルチウムとアリルプロマイドの量を表1のとおりによりアリル基の平均置換率の異なるポリフェニレンエーテルを合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物  
表1に示した組成で樹脂組成物を調製した。実施例3を例にとってその方法を説明する。

平均置換率10%のアリル基置換PPE-1 5.4g、トリアリルイソシアネート (以下TALICと略称する。) 0.5g、開始剤として2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3 (日本油脂精製パーヘキシン25B) 0.18gをトリクロエチレン 120mlに溶解して28℃にてキヤスティン法により成膜した。このフィルムの厚さは約100μmで、表面の平滑性に優れ、べたつきのないものであった。また、フィルムの一部を幅3mm、長さ20mmに切り出し、熱機械的分析装置(以下TMAと略称する。)で測定したところ、ガラス転移温度は145℃であった。

他の実施例についても同様に、日本油脂精製

- 59 -

# 1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

シートの一部をヤスリで削って微粉末化し、クロロホルム中に28℃で12時間浸漬して、その前後の量を表1に示す方法に従って求めた。

クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物量=

$$\frac{\text{クロロホルム抽出後の重量} - \text{抽出前の重量}}{\text{クロロホルム抽出前の重量}} \times 100(\%)$$

2. フェノール類とTALICの熱分解生成比  
シート状硬化物の微粉末を熱分解ガスクロマトグラフィーで分析することにより求めた。熱分解ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。

(熱分解装置)  
日本分析工業 キュリーポイントパイロライザー JHP-3S  
オーブン温度 300℃  
熱分解条件 550℃、4秒

- 61 -

- 56 -

- 55 -

- 441 -

- 58 -

- 57 -



フェニールの、(5)はT A I Cのそれぞれビーク面積を表わす。)

3. ガラス転移温度

示差走査熱量計(D S C)により求めた。

4. 耐トリクロロエチレン性

シート状硬化物を約15mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を式から求めた。また外面の酸化を肉眼により観察した。

重量増加 =

重量減少の重さ - 重量増加の重さ  
× 100 (%)

5. 誘電率、誘電正接

1 M H z で測定を行った。

いずれの表に示す例においても耐トリクロロエチレン性は良好であり、誘電特性に優れていた。

一方、硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造を確認するため以下のような解析を行った。まず炭素13C NMR法で硬化体のF T - I R (比較例1

と化学シフトが一致した。もう一方のアリル基はT A I Cのアリル基であった。主要なビークの帰属は次の通りである。

1.9 ~ 2.5ppm (P P Eのメチル基)

4.5ppm (T A I Cの - C H<sub>2</sub> C H - C H<sub>2</sub>)

4.8 ~ 5.0ppm (P P Eの - C H<sub>2</sub> C H - C H<sub>2</sub>)

5.2 ~ 5.4ppm (T A I Cの - C H<sub>2</sub> C H - C H<sub>2</sub>)

5.6 ~ 6.0ppm (T A I CおよびP P Eの - C H<sub>2</sub> C H - C H<sub>2</sub>)

6.3 ~ 6.5ppm (P P Eのフェニル基)

比較例 1 ~ 3

表1に示したように、比較例1ではP P E - 1をそのまま用いて樹脂組成物を調製した。比較例2および3では、P P E - 1に実施例3と同じ方法でアリル基を0.05%導入したものを用いた。

実施例1 ~ 7と同じ方法で樹脂組成物の成膜を

表 1 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(I)

	Q	硬化性 P P E の構造			樹脂組成 (重量%)		ガラス転移温度 (°C)
		置換基	重量率 (%)	$\eta_{sp}/C$	硬化性 P P E	T A I C	
実施例1	H -	アリル	0.5	0.59	90	10	158
実施例2			5	0.59			160
実施例3			10	0.81			145
実施例4			18	0.47			117
実施例5			20	0.49			120
実施例6			58	0.48			113
実施例7			79	0.45			101
比較例1			0	0.57	80	20	160
比較例2			0.05	0.59			158
比較例3			0.05	0.59			142

表 2 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物(I)

	硬化温度 (%)	クロロホルム抽出性 P P E樹脂組成物量 (%)	フェニール類と T A I C の熱分解生成比 (%)	ガラス転移温度 (°C)	耐トリクロロエチレン性 重量増加 (%)	誘電率 (M H z)	誘電正接 (M H z)
実施例1	280	3.0	0.18	280	13.7	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$
実施例2	280	1.3	0.20	223	10.4	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$
実施例3	280	1.0	0.19	219	12.8	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$
実施例4	210	1.6	0.22	200	10.7	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$
実施例5	280	1.0	0.28	201	11.9	2.6	$1.5 \times 10^{-3}$
実施例6	280	1.5	0.14	205	9.7	2.7	$2.0 \times 10^{-3}$
実施例7	280	1.8	0.10	198	8.4	2.7	$2.0 \times 10^{-3}$
比較例1	280	2.0	0.25	210	20.8	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$
比較例2	280	2.1	0.27	214	19.4	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$
比較例3	280	2.2	1.7	208	17.3	2.6	$1.0 \times 10^{-3}$

\* O.....外観に変化はなかった。  
x.....膨れ、反りが認められた。

流動性に優れていたため、プレス成形は容易であった。また硬化物の耐トリクロロエチレン性、耐熱性はいずれも良好であった。実施例 8~9 ではプレス時の温度が低いにもかかわらず、良好な成形性と耐トリクロロエチレン性を示した。

次に硬化物の構造を確認するために実施例 1~7 と同様 P-T-I-R (拡散反射法) および重クロホルム抽出物の  $^1\text{H-NMR}$  を測定した。P-T-I-R の測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方  $^1\text{H-NMR}$  の測定からはほとんどの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造および TAI C が確認された。

比較例 4~7

比較例 4~7 として、表 3 に示した組成で実施例 8~14 と同じ実験を繰り返した。得られた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の物性を表 4 に示す。比較例 4 および 5 では TAI C の効果は不十分であり、耐トリクロロエチレン性が悪かった。比較例 6 ではクロホルム抽出物が多く、耐トリクロロ

実施例 8~14

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

PPE-1 を原料として用い実施例 3 と同じ方法で平均重合率 10%、粘度数  $\eta_{sp}/C$  が 0.45 のアリル基置換 PPE-1 を合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

表 3 に示したように硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と TAI C の割合を様々な変え、実施例 1~7 と同じ方法で成膜を行った。開始時には日本油脂製バークエーシン 25B を用いた。いずれもべたつきのない、表面の平滑なフィルムが得られた。またこれらフィルムは、室温で 3 ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上で調製したフィルムを用い、実施例 1~7 とまったく同様に行った。ただし実施例 8~10 では、硬化条件を 200℃×30 分に変更した。硬化物の物性を表 4 にまとめた。

樹脂組成物のフィルムはガラス転移温度が低く

エチレン性に不足していた。比較例 7 ではべたつきのない取り扱い性に優れたフィルムは得られなかった。

比較例 8

実施例 10 において、プレス条件 320℃、2 時間に変えて熱硬化を行った。得られた硬化物は、クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物量が 0% であったが、非常に強く実用に耐えるものではなかった。

(以下余白)

表 3 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (2)

	硬 化 性 P P E の 構 造		$\eta_{sp}/C$	樹 脂 組 成 (重量%)		成 熟 性	ガラス転移 温 度 (°C)	
	Q	置換基 置換基 (%)		硬化性 PPE	TAIC 開始剤			
実施例 8	H -	アリル	10	98	2	3	○	168
実施例 9				95	5	3	○	155
実施例 10				85	15	3	○	140
実施例 11				70	30	3	○	128
実施例 12				60	40	3	○	101
実施例 13				50	50	3	○	93
実施例 14				40	60	3	○	85
比較例 4				100	0	3	○	177
比較例 5				95	1	3	○	170
比較例 6				40	20	0	○	141
比較例 7				30	70	3	×	—*

\* 成膜性が悪く測定できなかった。

表 4 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (2)

	硬化温度 (%)	クロホルム抽出性 PPE 樹脂組成物量 (%)	フェニール類と TAI C の熱分解生成比	ガラス転移温度 (°C)	耐トリクロロエチレン性 重量増加 外 (%)	熱率 (MHz)	誘電正接 (MHz)
実施例 8	200	4.4	1.1	215	21.2	2.5	1.0×10 <sup>-3</sup>
実施例 9	200	3.8	2.2	215	20.1	2.5	1.0×10 <sup>-3</sup>
実施例 10	200	3.0	8.9	208	11.3	2.6	1.0×10 <sup>-3</sup>
実施例 11	280	1.6	9.5	193	11.1	2.7	1.5×10 <sup>-3</sup>
実施例 12	280	1.5	10.6	197	6.8	2.8	2.0×10 <sup>-3</sup>
実施例 13	280	1.5	19.3	194	8.4	2.9	3.0×10 <sup>-3</sup>
実施例 14	280	1.0	95.2	190	6.3	2.9	3.0×10 <sup>-3</sup>
比較例 4	280	1.7	0	215	26.7	2.5	1.0×10 <sup>-3</sup>
比較例 5	280	0.9	0.03	213	25.3	2.5	1.0×10 <sup>-3</sup>
比較例 6	300	14.4	10.8	180	98.3	2.7	2.0×10 <sup>-3</sup>

\* ○……外観に硬化はなかった。  
×……膨れ、反りが認められた。

実施例15~23

## 硬化性ポリフュニレンエーテル樹脂の合成

実施例15～20では、2,2'-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの共重合下、2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た官能性ポリフエレンエーテル（以下PPE-と略する。）を用い、実施例1～7と同じ方法でポリル基の平均重合率が6%と18%のポリフエレンエーテルを合成した。

実験例 21~28 では、3.3'・5.5'・7.0'・9.0'・11.0'・13.0'・15.0'・17.0'・19.0'・21.0'・23.0'・25.0'・27.0'・29.0'・31.0'・33.0'・35.0'・37.0'・39.0'・41.0'・43.0'・45.0'・47.0'・49.0'・51.0'・53.0'・55.0'・57.0'・59.0'・61.0'・63.0'・65.0'・67.0'・69.0'・71.0'・73.0'・75.0'・77.0'・79.0'・81.0'・83.0'・85.0'・87.0'・89.0'・91.0'・93.0'・95.0'・97.0'・99.0'・101.0'・103.0'・105.0'・107.0'・109.0'・111.0'・113.0'・115.0'・117.0'・119.0'・121.0'・123.0'・125.0'・127.0'・129.0'・131.0'・133.0'・135.0'・137.0'・139.0'・141.0'・143.0'・145.0'・147.0'・149.0'・151.0'・153.0'・155.0'・157.0'・159.0'・161.0'・163.0'・165.0'・167.0'・169.0'・171.0'・173.0'・175.0'・177.0'・179.0'・181.0'・183.0'・185.0'・187.0'・189.0'・191.0'・193.0'・195.0'・197.0'・199.0'・201.0'・203.0'・205.0'・207.0'・209.0'・211.0'・213.0'・215.0'・217.0'・219.0'・221.0'・223.0'・225.0'・227.0'・229.0'・231.0'・233.0'・235.0'・237.0'・239.0'・241.0'・243.0'・245.0'・247.0'・249.0'・251.0'・253.0'・255.0'・257.0'・259.0'・261.0'・263.0'・265.0'・267.0'・269.0'・271.0'・273.0'・275.0'・277.0'・279.0'・281.0'・283.0'・285.0'・287.0'・289.0'・291.0'・293.0'・295.0'・297.0'・299.0'・301.0'・303.0'・305.0'・307.0'・309.0'・311.0'・313.0'・315.0'・317.0'・319.0'・321.0'・323.0'・325.0'・327.0'・329.0'・331.0'・333.0'・335.0'・337.0'・339.0'・341.0'・343.0'・345.0'・347.0'・349.0'・351.0'・353.0'・355.0'・357.0'・359.0'・361.0'・363.0'・365.0'・367.0'・369.0'・371.0'・373.0'・375.0'・377.0'・379.0'・381.0'・383.0'・385.0'・387.0'・389.0'・391.0'・393.0'・395.0'・397.0'・399.0'・401.0'・403.0'・405.0'・407.0'・409.0'・411.0'・413.0'・415.0'・417.0'・419.0'・421.0'・423.0'・425.0'・427.0'・429.0'・431.0'・433.0'・435.0'・437.0'・439.0'・441.0'・443.0'・445.0'・447.0'・449.0'・451.0'・453.0'・455.0'・457.0'・459.0'・461.0'・463.0'・465.0'・467.0'・469.0'・471.0'・473.0'・475.0'・477.0'・479.0'・481.0'・483.0'・485.0'・487.0'・489.0'・491.0'・493.0'・495.0'・497.0'・499.0'・501.0'・503.0'・505.0'・507.0'・509.0'・511.0'・513.0'・515.0'・517.0'・519.0'・521.0'・523.0'・525.0'・527.0'・529.0'・531.0'・533.0'・535.0'・537.0'・539.0'・541.0'・543.0'・545.0'・547.0'・549.0'・551.0'・553.0'・555.0'・557.0'・559.0'・561.0'・563.0'・565.0'・567.0'・569.0'・571.0'・573.0'・575.0'・577.0'・579.0'・581.0'・583.0'・585.0'・587.0'・589.0'・591.0'・593.0'・595.0'・597.0'・599.0'・601.0'・603.0'・605.0'・607.0'・609.0'・611.0'・613.0'・615.0'・617.0'・619.0'・621.0'・623.0'・625.0'・627.0'・629.0'・631.0'・633.0'・635.0'・637.0'・639.0'・641.0'・643.0'・645.0'・647.0'・649.0'・651.0'・653.0'・655.0'・657.0'・659.0'・661.0'・663.0'・665.0'・667.0'・669.0'・671.0'・673.0'・675.0'・677.0'・679.0'・681.0'・683.0'・685.0'・687.0'・689.0'・691.0'・693.0'・695.0'・697.0'・699.0'・701.0'・703.0'・705.0'・707.0'・709.0'・711.0'・713.0'・715.0'・717.0'・719.0'・721.0'・723.0'・725.0'・727.0'・729.0'・731.0'・733.0'・735.0'・737.0'・739.0'・741.0'・743.0'・745.0'・747.0'・749.0'・751.0'・753.0'・755.0'・757.0'・759.0'・761.0'・763.0'・765.0'・767.0'・769.0'・771.0'・773.0'・775.0'・777.0'・779.0'・781.0'・783.0'・785.0'・787.0'・789.0'・791.0'・793.0'・795.0'・797.0'・799.0'・801.0'・803.0'・805.0'・807.0'・809.0'・811.0'・813.0'・815.0'・817.0'・819.0'・821.0'・823.0'・825.0'・827.0'・829.0'・831.0'・833.0'・835.0'・837.0'・839.0'・841.0'・843.0'・845.0'・847.0'・849.0'・851.0'・853.0'・855.0'・857.0'・859.0'・861.0'・863.0'・865.0'・867.0'・869.0'・871.0'・873.0'・875.0'・877.0'・879.0'・881.0'・883.0'・885.0'・887.0'・889.0'・891.0'・893.0'・895.0'・897.0'・899.0'・901.0'・903.0'・905.0'・907.0'・909.0'・911.0'・913.0'・915.0'・917.0'・919.0'・921.0'・923.0'・925.0'・927.0'・929.0'・931.0'・933.0'・935.0'・937.0'・939.0'・941.0'・943.0'・945.0'・947.0'・949.0'・951.0'・953.0'・955.0'・957.0'・959.0'・961.0'・963.0'・965.0'・967.0'・969.0'・971.0'・973.0'・975.0'・977.0'・979.0'・981.0'・983.0'・985.0'・987.0'・989.0'・991.0'・993.0'・995.0'・997.0'・999.0'・1001.0'・1003.0'・1005.0'・1007.0'・1009.0'・1011.0'・1013.0'・1015.0'・1017.0'・1019.0'・1021.0'・1023.0'・1025.0'・1027.0'・1029.0'・1031.0'・1033.0'・1035.0'・1037.0'・1039.0'・1041.0'・1043.0'・1045.0'・1047.0'・1049.0'・1051.0'・1053.0'・1055.0'・1057.0'・1059.0'・1061.0'・1063.0'・1065.0'・1067.0'・1069.0'・1071.0'・1073.0'・1075.0'・1077.0'・1079.0'・1081.0'・1083.0'・1085.0'・1087.0'・1089.0'・1091.0'・1093.0'・1095.0'・1097.0'・1099.0'・1101.0'・1103.0'・1105.0'・1107.0'・1109.0'・1111.0'・1113.0'・1115.0'・1117.0'・1119.0'・1121.0'・1123.0'・1125.0'・1127.0'・1129.0'・1131.0'・1133.0'・1135.0'・1137.0'・1139.0'・1141.0'・1143.0'・1145.0'・1147.0'・1149.0'・1151.0'・1153.0'・1155.0'・1157.0'・1159.0'・1161

## 硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂組成物

上で合成した硬化性ポリフェニレンエーテル樹とトリアリルシアメレート（以下TACと略称する。）、および開始剤として日本油脂製パーキシン<sup>®</sup>5を用い、表5に示した組成で表5例

き  
11~17と同様に成順を行った。いずれもべたつき  
のない、表面の平滑なフィルムが得られた。また  
これらのフィルムは、室温で3ヶ月間放置しても  
ゲル化は起こらず、長期保存性に優れたもので  
あった。

硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

試操例1～7とまったく同様に行った。酸化塩  
 化銅例16～20が200℃×30分、それ以外が  
 280℃×30分とした。物性の測定結果を表6にま  
 とめた。いずれもプレスでの成形性は良好であり、  
 酸化後の耐トリクロロエチレン性と耐電特性も度  
 れた値を示した。

また炭化水素の構造を確認するために実施例 1 ~ 7 と同様にして  $\text{FT} \cdot \text{IR}$  (拡散反射法) および重クロマトホルム抽出物の  $^1\text{H} \cdot \text{NMR}$  を測定した。 $\text{FT} \cdot \text{IR}$  の測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方  $^1\text{H} \cdot \text{NMR}$  の測定からはもとの炭化水素性ポリフェニレンエーテル樹脂と同一構造および TAC が確認された。

比较例 9, 10

表5に示す通り比較例9ではTACを用いずに  
焼酎100と23と同様の操作を行った。比較例10で  
はアルコール基で置換されていないPPPE-2を用い  
た。結果は、比較例10では成膜性が悪く、また表  
5に示した通りどちらでも耐トリクロロエチレン性  
が悪かった。

(以下余白)

表 6 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (3)

酸化度 (%)	クロロホルム抽出性 P P 樹脂組成物重量	フェニール環と T A C の 熱 分解生成比	ガラス転移温度 (℃)	耐トリクロロエチレン性 比重増加 外 部 <sup>※</sup>	耐電媒 (MHz)	耐電正接 (MHz)
実施例15	280	0.96	205	18.3	○	2.8
実施例16	260	1.1	223	13.1	○	2.8
実施例17	220	0.7	216	10.7	○	2.8
実施例18	200	4.2	201	15.2	○	2.5
実施例19	200	3.7	200	12.1	○	2.6
実施例20	280	2.8	202	11.4	○	2.6
比較例9	280	1.8	210	29.4	×	2.5
比較例10	200	2.6	201	21.2	×	2.6
実施例21	280	0.8	220	11.9	○	2.6
実施例22	280	0.9	191	8.2	○	2.7
実施例23	280	1.4	184	8.8	○	2.9

\* ○……外組に変化は無かった。  
X……隠れ、区りが認められた。

非常に強く実用に耐えるものではなかった。  
(以下余白)

## 特開平 2-208355 (23)

たプロパルギル基の平均置換率は6%であった。  
また30℃、0.5g/dlのクロロホルム溶液で測定  
した粘度係数 $\eta_{sp}/C$ は0.93であった。

実施例25ではPPE-3に実施例3と同じ方法  
でアリル基を11%導入した。このアリル基置換  
PPE-3 220gをクロロホルム 5.0gに溶解さ  
せ、臭素12mlを加えて室温で30分間置いた。反  
応混合物をメタノール10gに注いでポリマーを析  
出させ、濾過、メタノール洗浄を3回繰り返して、  
80℃で14時間乾燥させた。得られた白色粉末状の  
生成物全量をTHF 8.0gに溶解させ、-15℃に  
冷却した。ここへ窒素雰囲気下にリチウムジソ  
プロピルアルミドのTHF溶液(1.2モル/g)400ml  
を加え、20分間置いた。最後にこの反応混合物  
をメタノール10gに投じてポリマーを析出させ、  
濾過、メタノール洗浄を4回繰り返して、80℃で14  
時間真空乾燥させた。得られたポリマーの<sup>1</sup>H-  
NMRを測定したところ、もとのアリル基はすべ  
てプロパルギル基に置換されており、その置換率  
は11%であった。30℃、0.5g/dlのクロロホル

## 実施例24-30

## 置換性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

一般式(1)に示した置換性ポリフェニレン  
エーテル樹脂の代表的な例として、表7に示すよ  
うなプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテル  
を合成した。合成法の代表例として実施例25と実  
施例28について説明する。

実施例25では、30℃、0.5g/dlのクロロホル  
ム溶液で測定した粘度係数 $\eta_{sp}/C$ が0.90であるポ  
リ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)  
(以下PPE-3と略称する。)350gをTHF  
1.0gに溶解させ、n-ブチルリチウム(1.5モ  
ル/g、ヘキサナール溶液)550mlを加えて窒素雰囲気  
下、40℃で1時間反応させた。続いてプロパルギ  
ルプロマイド 103gを加え、40℃のままさらに20  
分置いた。最後に水 2.5gとメタノール 2.5g  
の混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過  
とメタノール洗浄を4回繰り返した後、80℃で14  
時間真空乾燥させ、白色粉末状のプロパルギル基  
置換PPE-3を得た。<sup>1</sup>H-NMRにより求め

- 79 -

た粘度で測定した粘度係数は0.95であった。  
実施例24では実施例25と同じ方法でポリフェニ  
レンエーテルを合成した。実施例27-30では実施  
例28と同じ方法でポリフェニレンエーテルを合成  
した。

## 置換性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

表7に示したようにプロパルギル基置換ポリ  
フェニレンエーテルとTAICおよび開始剤とし  
て日本油脂株式会社から供給されたヘキサシン25Bを用い、実施例  
1-7とまったく同じ方法で成膜を行った。いず  
れもべたつきのない表面の平滑なフィルムが得ら  
れた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間  
放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れ  
たものであった。

## 置換性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上で調製したフィルムを用い、実施例1-7と  
同じ方法でプレスした。硬化条件は実施例28-28  
が200℃×1時間、それ以外が200℃×30分とし  
た。硬化物の物性測定も実施例1-7と同じ方法  
に従った。結果を表8にまとめた。いずれもブレ

- 81 -

- 82 -

- 449 -

- 83 -

表 7 置換性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (4)

	Q	置換基	PPEの構造		樹脂組成 (質量%)	成膜性	ガラス転移温度 (°C)
			置換率 (%)	$\eta_{sp}/C$			
実施例24			0.5	0.92		○	158
実施例25			6	0.93		○	159
実施例26			11	0.95		○	147
実施例27			17	0.88		○	135
実施例28		プロパルギル	26	0.85	90	○	127
実施例29			45	0.82		○	120
実施例30			80	0.80		○	109
比較例11			0.05	0.91		×	163

- 84 -

- 450 -

表 8 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (4)

硬化温度 (°C)	クロホルム抽出性 PPE樹脂組成物量 (%)	フェノール類と TACの熱 分解生成比	ガラス転移温度 (°C)	耐トリクロロエチレン性 重量増加率 (%)	誘電率 (MHz)	誘電正接 (MHz)
実施例24	280	2.5	233	12.9	○	2.6 $1.0 \times 10^{-3}$
実施例25	280	1.2	223	11.2	○	2.6 $1.0 \times 10^{-3}$
実施例26	200	3.3	209	10.5	○	2.6 $1.0 \times 10^{-3}$
実施例27	200	2.9	207	11.6	○	2.6 $1.5 \times 10^{-3}$
実施例28	200	2.6	213	11.3	○	2.6 $1.5 \times 10^{-3}$
実施例29	280	1.4	202	9.6	○	2.7 $2.0 \times 10^{-3}$
実施例30	280	1.0	198	10.1	○	2.7 $2.0 \times 10^{-3}$
比較例11	280	1.9	204	21.7	×	2.6 $1.0 \times 10^{-3}$

\* ○……外 観 に 変 化 は 無 か っ た。  
 ×……膨 れ、反 り が 認 め ら れ た。

不足していた。比較例15ではべたつきのない取り扱  
 い性に優れたフィルムは得られなかった。  
 (以下余白)

## 実施例31~36

## 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンの共存下に2,6-ジメチルフェニルを硬化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテル(以下PPE-4と略称する。)を、実施例26と同じ方法でプロパルギル化し、平均置換率16%のポリフェニレンエーテルを得た。

## 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

表9に示したようにプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテルとTACの割合を様々なに変え、実施例1~7と同じ方法で成膜を行った。開始剤には日本油脂製パーキシン55Bを用いた。いずれもべたつきのない、表面の平滑なフィルムが得られた。またこれらのフィルムは、室温で3ヶ月間放置してもゲル化は起こらず、長期保存性に優れたものであった。

## 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

上で調製したフィルムを用い、実施例1~7と同じ方法でプレスした。硬化条件は実施例31~33

が280°C×30分、実施例34~36が200°C×1時間とした。硬化物の物性測定も実施例1~7と同じ方法に従った。結果を表10にまとめた。いずれもプレスの成形性は良好であり、硬化後の耐トリクロロエチレン性と誘電特性も優れた値を示した。また硬化物の構造を確認するために実施例1~7と同様にFT-IR(拡散反射法)および重クロホルム抽出物の<sup>1</sup>H-NMRを測定した。FT-IRの測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方<sup>1</sup>H-NMRの測定からはもとの硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同一構造およびTACが確認された。

## 比較例13~15

比較例13~15として、表9に示した組成で実施例31~33と同じ実験を繰り返した。得られた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の物性を表10に示す。比較例13ではTACを用いていないために耐トリクロロエチレン性が悪かった。比較例14ではクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が多く、耐トリクロロエチレン性に

表 9 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (5)

硬化温度 (°C)	硬化時間 (分)	硬化物 の厚さ (mm)	硬化物の 重量増加率 (%)	硬化物の 誘電率 (MHz)	硬化物の 誘電正接 (MHz)	ガラス転移 温度 (°C)
実施例31	280	30	10	10	10	100
実施例32	280	30	10	10	10	100
実施例33	280	30	10	10	10	100
実施例34	200	30	10	10	10	100
実施例35	200	30	10	10	10	100
比較例13	280	30	10	10	10	100
比較例14	280	30	10	10	10	100
比較例15	280	30	10	10	10	100

\* 成膜性が悪く測定できなかった。

表 10 硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物 (5)

硬化温度 (°C)	クロホルム抽出性 PPE抽出組成物量 (%)	フェノール類と TACの熱 分解生成比	ガラス転移温度 (°C)	耐トリクロロエチレン性 重量増加 (%)	耐電正接 耐電率 (10Hz)
実施例31	280	1.7	0.03	209	2.8
実施例32	280	1.5	0.21	194	1.0×10 <sup>-3</sup>
実施例33	280	1.8	0.17	197	2.8
実施例34	200	3.2	7.2	192	1.0×10 <sup>-3</sup>
実施例35	200	3.7	16.9	187	2.6
実施例36	200	3.5	38.2	180	1.5×10 <sup>-3</sup>
比較例13	230	0.7	0	188	2.0×10 <sup>-3</sup>
比較例14	300	10.4	7.6	176	2.8

\* O……外観に硬化はなかった。  
 ×……膨れ、反りが認められた。

1. 耐トリクロロエチレン性  
 樹脂を除去した樹脂体、または硬化複合材料を  
 25mm角に切り出し、トリクロロエチレン中で5分  
 間煮沸し、取り出してから5分後の重量増加を次  
 式から求めた。また外観の硬化を目視により観察  
 した。

重量増加 =

$$\frac{\text{煮沸後の重さ} - \text{煮沸前の重さ}}{\text{煮沸前の重さ}} \times 100(\%)$$

煮沸前の重さ

2. 耐電率、耐電正接

1 MHz で測定を行った。

3. ハンダ耐熱性

樹脂を除去した樹脂体、または硬化複合材料を  
 25mm角に切り出し、280°Cのハンダ浴中に120秒  
 間浮かべ、外観の硬化を目視により観察した。

4. 鋼引き耐し強さ

樹脂体から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り  
 出し、鋼面に幅10mmの平行な切り込みを入れた  
 後、面に対して直角になる方向に50mm/分の速さ

(以下余白)

で連続的に鋼面を引き剥し、その時の応力を引張  
 り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した。  
 いずれの試験例についても良好な耐トリクロロ  
 エチレン性、耐電特性、ハンダ耐熱性、鋼面耐擦  
 強度を示した。

# 実施例37~45

## 硬化性複合材料

表11に示した如くアリル基置換ポリフェニレン  
 エーテルと基材との複合化を行った。実施例37~  
 41では、それぞれ実施例2~6と同じ硬化性ポリ  
 フェニレンエーテル樹脂を用い同じ樹脂組成で  
 行った。実施例42~45では、それぞれ実施例9、  
 10、12、14と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル  
 樹脂を用い同じ樹脂組成で行った。実施例38を代  
 表例にとってその複合化の方法を説明する。

アリル基の平均置換率が10%、粘度数 $\eta_{sp}/C$   
 が0.61であるアリル基置換PPE・200g、  
 TAI C 22.2g、開始剤として2,5-ジメチル-  
 2,5-ジ(1-プロピルパーオキシ)ヘキシン-3  
 (日本油脂製)製パーヘキシジ25B)8.7gをトリ  
 クロロエチレン1.0gに溶解させた。この溶液に  
 目付105g/m<sup>2</sup>のガラスクロスを含浸して含浸を  
 行い、23°Cで12時間風乾し、さらに80°Cで8時間  
 真空乾燥させた。得られた硬化性複合材料のガラ  
 スクロスの重量分率は50%であった。この硬化性

表 11 硬化性複合材料 (1)

	硬化性PPEの構造		樹脂組成 (重量%)	基 材	成 績 性
	Q	置換率 (%)	TAIC PPE	種 類	重量%
実施例37	H-	5	0.58	ガラスクロス	50
実施例38		10	0.61	ガラスクロス	50
実施例39		18	0.47	ガラスクロス	50
実施例40		29	0.48	ガラスクロス	50
実施例41		53	0.48	ガラスクロス	50
実施例42	H-	10	95	ガラスクロス	30
実施例43			85	ガラスクロス	30
実施例44			80	石英クロス	30
実施例45			40	石英クロス	50

表 12 硬化複合材料および硬質体 (1)

実施例	硬化温度 (°C)	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無
実施例37	220	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例38	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例39	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例40	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例41	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例42	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例43	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例44	200	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例45	200	有	有	有	有	有	有	有	有

\* O……外観に硬化はなかった。

## 実施例46~49

## 硬化複合材料

表13に示した組成にて樹脂組成物と基材の硬化を行った。実施例46~49はそれぞれ実施例17、19、22、23と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いた樹脂組成物で行った。

硬化の方法は先の実施例37~45に述べた方法に従い、実施例46、47では目付48g/㎡のガラスクロスを用い、ポリフェニレンエーテル/トリクロエチレン=200g/1gの溶液に所定量のTACおよび開始剤を添加して用いた。実施例48では目付48g/㎡のガラスクロスを用い、300g/1gの溶液を用いた。実施例49では目付205g/㎡のガラスクロスを用い、200g/1gの溶液を用いて含浸した。

いずれの硬化複合材料も成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

## 硬化複合材料および硬質体

上で得た硬化複合材料を実施例37~48と同じ方法でプレス成形し硬化させた。実施例46では銅

表 13 硬化複合材料 (2)

硬化温度 (°C)	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無
実施例46	240	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例47	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例48	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例49	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有

表 14 硬化複合材料および硬質体 (2)

硬化温度 (°C)	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無	銅箔 有	銅箔 無
実施例46	240	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例47	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例48	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有
実施例49	200	有	有	有	有	有	有	有	有	有

\* O……外観に硬化はなかった。

表 10 硬化複合材料および硬質体 (3)

	硬化温度 (°C)	銅箔 有	熱トクログロエチレン性 面増加率 (%)		誘電率 (1MHz)	誘電正接 (1MHz)	ハンダ耐熱性 <sup>*</sup> (260°C×120秒)	銅箔引き 剥し強さ (kg/cm)
			面増加率 (%)	外 観 <sup>*</sup>				
実施例50	200	有	3.5	○	3.0	$2.0 \times 10^{-3}$	○	1.5
実施例51	200	有	3.0	○	3.0	$2.0 \times 10^{-3}$	○	1.7
実施例52	200	有	3.2	○	2.8	$2.0 \times 10^{-3}$	○	1.9
実施例53	200	有	2.8	○	2.9	$2.5 \times 10^{-3}$	○	1.7
実施例54	200	無	3.7	○	2.8	$2.0 \times 10^{-3}$	○	1.7
実施例55	200	無	3.3	○	2.9	$3.0 \times 10^{-3}$	○	1.8
実施例56	200	有	3.5	○	3.0	$3.0 \times 10^{-3}$	○	1.8
実施例57	200	有	3.4	○	3.1	$3.5 \times 10^{-3}$	○	1.8

\* ○……外観に硬化は無かった。

硬化性複合材料および硬質体

上で得た硬化性複合材料を実施例37~45と同じ方法でプレス成形し硬化させた。圧力はすべて100 kg/cm<sup>2</sup>、時間は30分で行った。この際の温度と銅箔の有無、および物性を表10にまとめた。物性の測定法は実施例37~45と同じ方法に従った。いずれの実施例についても良好な熱トクログロエチレン性、誘電特性、ハンダ耐熱性、銅箔接着強度を示した。

(以下余白)

実施例50~57

硬化性複合材料

表10に示した如くプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテルと基材との複合化を行った。実施例50~55では、それぞれ実施例25、26、27、28と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いて、銅箔接着強度を測定した。実施例56~57では、それぞれ実施例32、34、35、38と同じ硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂を用いて、銅箔接着強度を測定した。

複合化の方法は先の実施例37~45に述べたやり方に従い、実施例50、51では目付105g/cm<sup>2</sup>のガラスクロスを用い、ポリフェニレンエーテル/トリクロロエチレン=150g/1gの溶液を用いて合成了。実施例52、53では上記のガラスクロスの代りに目付105g/cm<sup>2</sup>の石英クロスを用いた。実施例54~57では目付48g/cm<sup>2</sup>のガラスクロスを用い、500g/1gの溶液を用いて合成了を行った。いずれの硬化性複合材料も成膜性、貯蔵安定性共に良好であった。

表 15 硬化性複合材料 (4)

	硬化性 P P E の構造	硬化温度 (°C)	硬化時間 (分)	硬化率 (%)	硬化性複合材料 (TAC)		硬化率 (%)	成膜性
					TAC	硬化率 (%)		
実施例50	Q	11	15	100	ガラスクロス	100	100	○
実施例51	P	11	15	100	ガラスクロス	100	100	○
実施例52		17	15	100	石英クロス	100	100	○
実施例53		45	15	100	石英クロス	100	100	○
実施例54		11	15	100	ガラスクロス	100	100	○
実施例55		11	15	100	ガラスクロス	100	100	○
実施例56		11	15	100	ガラスクロス	100	100	○
実施例57		11	15	100	ガラスクロス	100	100	○

以上の実施例37~57で得た硬質体のうち、実施例37、48、52、56の5種類について、引張り強度、曲げ強度、および線膨張係数 (X-Y方向とZ方向) を測定した。結果を表17にまとめた。いずれも十分な強度を有し寸法安定性に優れたものであった。

(以下余白)



表 17 値図体の置換特性

引張力強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	試験値計数 (-30~30℃)		試験値計数 (30~200℃)	
		X-Y方向 (cm/cm <sup>2</sup> )	Z方向 (cm/cm <sup>2</sup> )	X-Y方向 (cm/cm <sup>2</sup> )	Z方向 (cm/cm <sup>2</sup> )
1500	4300	15×10 <sup>-6</sup>	85×10 <sup>-6</sup>	15×10 <sup>-6</sup>	95×10 <sup>-6</sup>
1300	4000	15×10 <sup>-6</sup>	75×10 <sup>-6</sup>	15×10 <sup>-6</sup>	90×10 <sup>-6</sup>
1750	4700	10×10 <sup>-6</sup>	40×10 <sup>-6</sup>	15×10 <sup>-6</sup>	55×10 <sup>-6</sup>
1700	4500	15×10 <sup>-6</sup>	70×10 <sup>-6</sup>	15×10 <sup>-6</sup>	80×10 <sup>-6</sup>
1250	4000	15×10 <sup>-6</sup>	90×10 <sup>-6</sup>	20×10 <sup>-6</sup>	105×10 <sup>-6</sup>

〔發明の作用および効果〕

本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1に、カルボキシ基の特性による成膜性に優れている点である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などの通常広く用いられているポリフェニレンエーテルでは、溶媒成膜性がほとんど無いために、トリアルシルシオエレートおよび/またはトリアルシルシオエレートと混合しても強度のある表面の平滑なフィルムを得ることはできない。これに対し本発明に用いられたアリル基を有するフィルムは、それ自体の成膜性が極めて優れているために本発明の樹脂組成物に用いても強度、表面性に優れたフィルムを得ることができた。しかも表面のべたつきが極めて低い性質を有する点であり、溶剤またはフィルム状でゲル化することなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。第3の特徴は、ガラス転移温度が低く流動性に優

られるため、熱成形が行いやすい点にある。これはトリリアリルインシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレートが可塑剤としての効果を発揮するためであり、組成を適宜に選ぶことによって40～100℃という低いガラス転移温度が実現でき  
た。

本発明の第2である硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物の特長は、第1に耐薬品性に優れる点である。これはトリアリルインシアマレートおよび/またはトリアリルシアマレートの効果および/またはトリエーテル基の導入されたポリフエニレンエーテルに導入されたアルキル基の効果と、またはプロパルギル基の効果の両方の効果によらるものであり、両者のうちどちらか一方の効果は欠けるとトリクロロエチレン中の溶解性により著しい懸濁や外観の劣化が認められた。第2の特長はポリフエニレンエーテルの優れた導電特性（低導電率、低導電正抵抗）が阻まれていないことである。また、本発明における硬化反応は、硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルインシアマレート

アトおよび／またはトリアリルシアヌレート中のアリール基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でポイドのないフィイルム、シート、成形品が得られるという長もある。

本発明の第3である酸化性重合材料の特長とし  
ては、本発明の第1で述べた酸化性ポリフェニ  
レンエーテル樹脂組成物の特長がそのままでは  
ある。すなわち、その第1の特長は優れた成膜性、  
表面の平滑性、べたつきの無い取り扱い性の良さ  
であり、第2に防漏安定性であり、第3に優れた  
熱成形性である。

本発明の第4である硬化複合材料の特長としては、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特長がそのままではある。すなわち、その第1の特長は優れた耐腐蝕性であり、第2の特長は優れた耐電特性であり、第3に、第1の特長は優れた耐熱特性であるという点で、第4である硬化複合材料は、これに加えて、本発明の硬化複合材料は

の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、衛星放送用アンテナ基材、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性接着剤等が挙げられる。

旭化成工業株式会社

代理人 士野鐵也

ハンダ耐熱性に優れており、280℃でのハンダ浴の上で120秒間加熱を続けても何ら外観の変化は認められなかった。また機械強度と寸法安定性(X-YおよびZ方向)にも優れていた。

最後に本発明の第5である複合体の特長として、  
は、本発明の第2で述べた酸化ポリフェニレン  
エーテル樹脂組成物の特長および上記本発明第4  
の酸化複合体の特長がそのままではまる。すな  
わち、その特長の第1は優れた耐酸品性であり、  
第2は優れた耐熱特性であり、第3は均一でボ  
イドのない成形品が得られるという点であり、第  
4はハニング耐腐蝕性、機械強度、寸法安定性が挙げら  
れる。これに加えて、本発明の複合体は金属面  
との接合性にも優れていた。

以上述べてきた本発明の特徴はいずれも、本発明が低価格でプリント基板材料として有利に使用できることを示している。特に、成膜性、成形性、Z方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル基板、射出成形による三次元プリント基板、片面基板、射出成形による三次元プリント基板、片面または両面に導電性層を形成した多層基板用プリントレジスタ等

〔發明の作用および効果〕

本発明の第1である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特徴をまとめると、まず第1に、カルボキシ基の特性による成膜性に優れている点である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)などの通常広く用いられているポリフェニレンエーテルでは、溶媒成膜性がほとんど無いために、トリアルシルシオエレートおよび/またはトリアルシルシオエレートと混合しても強度のある表面の平滑なフィルムを得ることはできない。これに対し本発明に用いられたアリル基を有するフィルムは、それ自体の成膜性が極めて優れているために本発明の樹脂組成物に用いても強度、表面性に優れたフィルムを得ることができた。しかも表面のべたつきが極めて低い性質を有する点であり、溶剤またはフィルム状でゲル化することなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。第3の特徴は、ガラス転移温度が低く流動性に優

られるため、熱成形が行いやすい点にある。これはトリリアルインシアヌレートおよび／またはトリアルシアヌレートが可塑剤としての効果を発揮するためであり、組成を適宜に選ぶことによって40～100℃という低いガラス転移温度が実現でき  
た。

本発明の第2である硬化ポリフエニレンエーテル樹脂組成物の特長は、第1に耐薬品性に優れる点である。これはトリアリルインシアマレートおよび/またはトリアリルシアマレートの効果および/またはトリエーテル基の導入されたポリフエニレンエーテルに導入されたアルキル基の効果と、またはプロパルギル基の効果の両方の効果によらるものであり、両者のうちどちらか一方の効果は欠けるとトリクロロエチレン中の溶解性により著しい懸濁や外観の劣化が認められた。第2の特長はポリフエニレンエーテルの優れた導電特性（低導電率、低導電正抵抗）が阻まれていないことである。また、本発明における硬化反応は、硬化性ポリフエニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルインシアマレート

アトおよび／またはトリアリルシアヌレート中のアリール基の付加反応によって起こるため、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂の様に縮合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でポイドのないフィイルム、シート、成形品が得られるという長もある。

本発明の第3である酸化性重合材料の特長とし  
ては、本発明の第1で述べた酸化性ポリフェニ  
レンエーテル樹脂組成物の特長がそのままでは  
ある。すなわち、その第1の特長は優れた成膜性、  
表面の平滑性、べたつきの無い取り扱い性の良さ  
であり、第2に防漏安定性であり、第3に優れた  
熱成形性である。

本発明の第4である硬化複合材料の特長としては、本発明の第2で述べた硬化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の特長がそのままではある。すなわち、その第1の特長は優れた耐腐蝕性であり、第2の特長は優れた耐電特性であり、第3に、第1の特長は優れた耐熱特性であるという点で、第4である硬化複合材料は、これに加えて、本発明の硬化複合材料は

の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、衛星放送用アンテナ基材、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性接着剤等が挙げられる。

旭化成工業株式会社

代理人 士野鐵也

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成6年(1994)5月10日

【公開番号】特開平2-208355

【公開日】平成2年(1990)8月17日

【年次号】公開特許公報2-2084

【出願番号】特願平1-27556

【国際特許分類第5版】

C08L 71/12 L0L 9167-4J

C08F 299/00 MRM 7442-4J

C08G 65/48 NQU 9167-4J

手続補正(自発)

特許庁長官 藤生 謙 殿 平成5年7月20日

1. 事件の表示 平成1年特許第27556号

2. 発明の名称 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

並びにこれを用いた複合材料および樹脂体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(003) 旭化成工業株式会社

代表者 社長 堀 礼一

〒104 東京都中央区新富1丁目3番9号

電話 03-3297-3607

FAX 03-3297-3608

弁護士 (7549) 野崎 誠也

補正の特許 明細書の「特許請求の範囲」および

「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を到底の通り補正する。

(2) 明細書第16頁第11行にある「硬化」を

「硬化性」と補正する。

(3) 同第11頁下から第10行にある「硬化性」を

「硬化」と補正する。

(4) 同第12頁下から第3行にある「次の一般式」

を「前記一般式」と補正する。

(5) 同第13頁第2行にある「硬化性」を「硬化」

と補正する。

(6) 同第14頁第4行にある「樹脂体」と「硬

質体」とを補正する。

(7) 同第15頁第9行にある「Q' (J' - H) 』」

を「Q' - c' (J' - H) 』」と補正する。

(8) 同第16頁第2行にある「配合」を「配合」と

補正する。

(9) 同第16頁第11行~14行にある「エポキシ樹脂

」を削除する。

(10) 同第18頁第11行にある「開始剤」を「開始

剤」と補正する。

(11) 同第54頁第1行にある「系」を削除する。

(12) 同第54頁第15行にある「硬化複合体」を「硬

化複合材料」と補正する。

(13) 同第55頁第14行にある「樹脂成形」としてを

「樹脂成形して」と補正する。

(14) 同第55頁第4行にある「硬化複合体」を「硬

化複合材料」と補正する。

(15) 同第55頁の表2の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(16) 同第55頁の表4の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(17) 同第55頁の表3行~第4行にある「2, 2'-ビス

(4, 4'-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

パン」を「2, 2'-ビス(4, 4'-ジメチル-4-ヒドロ

キシフェニル)プロパン」と補正する。

(18) 同第55頁の表6の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(19) 同第55頁の表10行にある「乾燥させた」を

「真空乾燥させた」と補正する。

(20) 同第55頁の表8の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(21) 同第55頁の表8の最上欄にある「フェノール

類とTACの熱分解生成比」を「フェノール類と

TACの熱分解生成比」と補正する。

(22) 同第55頁の表10の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(23) 同第55頁第11行にある「PPE・100g」を

「PPE・110g」と補正する。

(24) 同第55頁第10行にある「硬化性複合材料およ

び樹脂体」を「硬化複合材料および樹脂体」と補

正する。

(25) 同第55頁の表11にある実施例14の基材の重量

%の数値「50」を「10」と補正する。

(26) 同第55頁の表12の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(27) 同第55頁の表14の最上欄にある「硬化温度

(%)」を「硬化温度(℃)」と補正する。

(28) 同第55頁第11行にある「硬化複合材料」を

「硬化性複合材料」と補正する。

(29) 同第55頁第1行にある「硬化性複合材料およ

【別紙】

「特許請求の範囲」

1) (4) 下記一般式(1)から實質的に構成される

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次

式で定義されるアリアル基および/またはプロパ

ギル基の平均置換率が1.1モル%以上100モル%

以下である硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と

平均置換率=

アリアル基および/または

プロパギル基の全モル数

フェニル基の全モル数

(4) トリアリルイソシアレートおよび/また

はトリアリルシアレート

とを含有する樹脂組成物であり、(a)と(b)との

和を基準として(a)成分が91~100重量%、(b)成

分が2~10重量%である硬化性ポリフェニレン

エーテル樹脂組成物。

Q' = c' (J' - H) 』 (1)

(式中、mは1または2の整数であり、J' は一

般式

0.5 モル%以上50モル%以下である請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物。

[illegible]

$$0.95 \leq \frac{(5)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(2) (3) (4) および

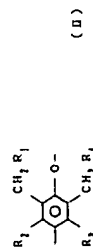
あり、かつ  $R_1 \sim R_2$  は同一でも異なっているとも  
よい。]

硬質性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物と、  
軟質性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成る複合性材料であって、該硬質性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が、(a)下記一般式(1)から実質的に構成される硬質性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアリール基を含む/またはプロパニル基の平均置換度が1.1モル%以上100モル%以下である

$$\text{平均阻換率} = \frac{\text{フェニル基の全モル数}}{\text{プロパルギル基の全モル数}} \times 100 (\%)$$

(1) トリアリルイソシアヌレートおよび／またはトリアリルシアヌレートとを含有しており、  
(2) (1) と (1) との和を基準として (1) 成分が 91～100 重量%、(1) 成分が 2～60 重量%であることを特徴とする硬化性複合材料。

(1)  $[H, -H]$

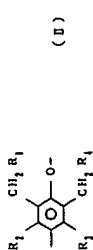


(ここで、 $R_1, R_2, R_3$  および  $R_4$  は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパギル基であり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも1つは水素以外であり、かつ  $R_1 \sim R_4$  は同一でも異なってもよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル類であり、 $m$ が1のとき $Q^1$ は水素置換を被らし、 $m$ が2のとき $Q^1$ は一分子中に2個のフェノール性水素基を被らし、フェノール性水素基がオルト位におよび $p$ 位に重合不活性な置換基を有する2官能性フェニル化合物の置換基 $Q$ および/またはアリル基および/またはプロパルキル基で置換された $Q$ を意味し、 $Q^1$ と結合した2つのオリフェニレンエーテル単位は同じでも異なっているとい

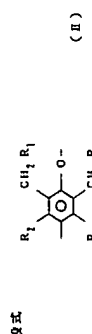
硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基

(5) はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を要する。

[illegible]

(ここで、 $R_1, R_2, R_3$  および  $R_4$  は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも一つは水素以外で

(式中、 $m$ は1または2の整数であり、 $j'$ は—

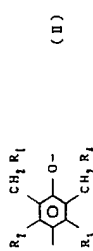


(ここで、 $R_1, R_2, R_3$  および  $R_4$  は各々獨立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも一つは水素以外であり、かつ  $R_1 \sim R_4$  は同一でも異なっている。) (1)

にレンエーテルを含むポリフェニレンエーテルは、 $m$ が1のとき、 $Q^1$ は水素原子を被置し、 $m$ が2のとき、 $Q^2$ は1分子中に2個のフェニル基を被置し、 $m$ が3のとき、 $Q^3$ は1分子中に3個のフェニル基を被置する。また、 $Q^1$ と結合した2つのポリフェニレンエーテル基は同じでも異なってもよい。

〔ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を要す。〕

かつ、酸化重合材料をクロロホルムにより11度で溶解し、揮発させることによって得られるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量と抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基質に重合化ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を重合しても、重量%以上5重量%以下であり、かつ抽出性クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(1)で表わされる単位と、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$ 、 $\theta$ 、 $\iota$ 、 $\kappa$ 、 $\lambda$ 、 $\mu$ 、 $\nu$ 、 $\xi$ 、 $\omicron$ 、 $\pi$ 、 $\rho$ 、 $\sigma$ 、 $\tau$ 、 $\upsilon$ 、 $\phi$ 、 $\chi$ 、 $\psi$ 、 $\omega$ 、 $\varphi$ 、 $\vartheta$ 、 $\varpi$ 、 $\var�$ 、 $\u00d7$ 、 $\u00c2$ 、 $\u00c3$ 、 $\u00c4$ 、 $\u00c5$ 、 $\u00c6$ 、 $\u00c7$ 、 $\u00c8$ 、 $\u00c9$ 、 $\u00ca$ 、 $\u00cb$ 、 $\u00cc$ 、 $\u00cd$ 、 $\u00ce$ 、 $\u00cf$ 、 $\u00d0$ 、 $\u00d1$ 、 $\u00d2$ 、 $\u00d3$ 、 $\u00d4$ 、 $\u00d5$ 、 $\u00d6$ 、 $\u00d7$ 、 $\u00d8$ 、 $\u00d9$ 、 $\u00da$ 、 $\u00db$ 、 $\u00dc$ 、 $\u00dd$ 、 $\u00de$ 、 $\u00df$ 、 $\u00e0$ 、 $\u00e1$ 、 $\u00e2$ 、 $\u00e3$ 、 $\u00e4$ 、 $\u00e5$ 、 $\u00e6$ 、 $\u00e7$ 、 $\u00e8$ 、 $\u00e9$ 、 $\u00ea$ 、 $\u00eb$ 、 $\u00ec$ 、 $\u00ed$ 、 $\u00ee$ 、 $\u00ef$ 、 $\u00f0$ 、 $\u00f1$ 、 $\u00f2$ 、 $\u00f3$ 、 $\u00f4$ 、 $\u00f5$ 、 $\u00f6$ 、 $\u00f7$ 、 $\u00f8$ 、 $\u00f9$ 、 $\u00fa$ 、 $\u00fb$ 、 $\u00fc$ 、 $\u00fd$ 、 $\u00fe$ 、 $\u00ff$ 、 $\u0100$ 、 $\u0101$ 、 $\u0102$ 、 $\u0103$ 、 $\u0104$ 、 $\u0105$ 、 $\u0106$ 、 $\u0107$ 、 $\u0108$ 、 $\u0109$ 、 $\u010a$ 、 $\u010b$ 、 $\u010c$ 、 $\u010d$ 、 $\u010e$ 、 $\u010f$ 、 $\u0110$ 、 $\u0111$ 、 $\u0112$ 、 $\u0113$ 、 $\u0114$ 、 $\u0115$ 、 $\u0116$ 、 $\u0117$ 、 $\u0118$ 、 $\u0119$ 、 $\u011a$ 、 $\u011b$ 、 $\u011c$ 、 $\u011d$ 、 $\u011e$ 、 $\u011f$ 、 $\u0120$ 、 $\u0121$ 、 $\u0122$ 、 $\u0123$ 、 $\u0124$ 、 $\u0125$ 、 $\u0126$ 、 $\u0127$ 、 $\u0128$ 、 $\u0129$ 、 $\u012a$ 、 $\u012b$ 、 $\u012c$ 、 $\u012d$ 、 $\u012e$ 、 $\u012f$ 、 $\u0130$ 、 $\u0131$ 、 $\u0132$ 、 $\u0133$ 、 $\u0134$ 、 $\u0135$ 、 $\u0136$ 、 $\u0137$ 、 $\u0138$ 、 $\u0139$ 、 $\u013a$ 、 $\u013b$ 、 $\u013c$ 、 $\u013d$ 、 $\u013e$ 、 $\u013f$ 、 $\u0140$ 、 $\u0141$ 、 $\u0142$ 、 $\u0143$ 、 $\u0144$ 、 $\u0145$ 、 $\u0146$ 、 $\u0147$ 、 $\u0148$ 、 $\u0149$ 、 $\u014a$ 、 $\u014b$ 、 $\u014c$ 、 $\u014d$ 、 $\u014e$ 、 $\u014f$ 、 $\u0150$ 、 $\u0151$ 、 $\u0152$ 、 $\u0153$ 、 $\u0154$ 、 $\u0155$ 、 $\u0156$ 、 $\u0157$ 、 $\u0158$ 、 $\u0159$ 、 $\u015a$ 、 $\u015b$ 、 $\u015c$ 、 $\u015d$ 、 $\u015e$ 、 $\u015f$ 、 $\u0160$ 、 $\u0161$ 、 $\u0162$ 、 $\u0163$ 、 $\u0164$ 、 $\u0165$ 、 $\u0166$ 、 $\u0167$ 、 $\u0168$ 、 $\u0169$ 、 $\u016a$ 、 $\u016b$ 、 $\u016c$ 、 $\u016d$ 、 $\u016e$ 、 $\u016f$ 、 $\u0170$ 、 $\u0171$ 、 $\u0172$ 、 $\u0173$ 、 $\u0174$ 、 $\u0175$ 、 $\u0176$ 、 $\u0177$ 、 $\u0178$ 、 $\u0179$ 、 $\u017a$ 、 $\u017b$ 、 $\u017c$ 、 $\u017d$ 、 $\u017e$ 、 $\u017f$ 、 $\u0180$ 、 $\u0181$ 、 $\u0182$ 、 $\u0183$ 、 $\u0184$ 、 $\u0185$ 、 $\u0186$ 、 $\u0187$ 、 $\u0188$ 、 $\u0189$ 、 $\u018a$ 、 $\u018b$ 、 $\u018c$ 、 $\u018d$ 、 $\u018e$ 、 $\u018f$ 、 $\u0190$ 、 $\u0191$ 、 $\u0192$ 、 $\u0193$ 、 $\u0194$ 、 $\u0195$ 、 $\u0196$ 、 $\u0197$ 、 $\u0198$ 、 $\u0199$ 、 $\u019a$ 、 $\u019b$ 、 $\u019c$ 、 $\u019d$ 、 $\u019e$ 、 $\u019f$ 、 $\u01a0$ 、 $\u01a1$ 、 $\u01a2$ 、 $\u01a3$ 、 $\u01a4$ 、 $\u01a5$ 、 $\u01a6$ 、 $\u01a7$ 、 $\u01a8$ 、 $\u01a9$ 、 $\u01aa$ 、 $\u01ab$ 、 $\u01ac$ 、 $\u01ad$ 、 $\u01ae$ 、 $\u01af$ 、 $\u01b0$ 、 $\u01b1$ 、 $\u01b2$ 、 $\u01b3$ 、 $\u01b4$ 、 $\u01b5$ 、 $\u01b6$ 、 $\u01b7$ 、 $\u01b8$ 、 $\u01b9$ 、 $\u01ba$ 、 $\u01bb$ 、 $\u01bc$ 、 $\u01bd$ 、 $\u01be$ 、 $\u01bf$ 、 $\u01c0$ 、 $\u01c1$ 、 $\u01c2$ 、 $\u01c3$ 、 $\u01c4$ 、 $\u01c5$ 、 $\u01c6$ 、 $\u01c7$ 、 $\u01c8$ 、 $\u01c9$ 、 $\u01ca$ 、 $\u01cb$ 、 $\u01cc$ 、 $\u01cd$ 、 $\u01ce$ 、 $\u01cf$ 、 $\u01d0$ 、 $\u01d1$ 、 $\u01d2$ 、 $\u01d3$ 、 $\u01d4$ 、 $\u01d5$ 、 $\u01d6$ 、 $\u01d7$ 、 $\u01d8$ 、 $\u01d9$ 、 $\u01da$ 、 $\u01db$ 、 $\u01dc$ 、 $\u01dd$ 、 $\u01de$ 、 $\u01df$ 、



(ここで、 $R_1, R_2, R_3$  および  $R_4$  は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも1つは水素以外で

1) 硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および／またはプロパルギル基の平均置換率が0.5モル％以上50モル％以下である請求項4記載の硬化性複合材料。

① 硬化ポリマ、アクリレンエーテル樹脂組成物と基料  
とから成る硬化混合材料であつて、該硬化ポリ  
マ抽出形ポリマ、アクリレンエーテル樹脂組成物とクロロホルム  
抽出性ポリマ、アクリレンエーテル樹脂組成物と  
から成つており、かつ成分がスクロモトグラ  
フィーによつて分けて、① 2・メチルフォル  
② 1-ヒドロキシプロピルアルコール、③ 1-ヒドロキシエタノール、  
④ 1-ヒドロキシブタン-2-オール、⑤ 1-ヒドロキシシクロヘキサノール、および  
⑥ トリアリルシアラレートおよび／またはト  
リアリルシアラレートが熱分解生成物として生成  
し、かつ①～⑥のピーク面積は次の不等  
式を満たす。

$$0.05 \leq \frac{(5)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times$$

あり、かつ  $R_1 \sim R_2$  は同一でも異なっているとも  
よい。]

① 硬化ポリアクリレンエーテル樹脂組成物と基料とが混合され、硬化剤含材料と重合窓とから成る複層体であつて、該硬化ポリアクリレンエーテル樹脂組成物で、該硬化ポリアクリレンエーテル樹脂組成物及びクロロホルム抽出性ポリアクリレンエーテル樹脂組成物とから成つており、かつ熱分解ガスクロマトグラフィによる分析で、②、メチルメタクリレート、③、1-ブチルフェニル、④、n-ヘキシルフェニル、⑤、1-4-トリメチルフェニル、⑥、1-4-トリメチルフェニル、および⑦、トリアリルメチルフェニルと成つておる。⑧、2-メチルプロペレートおよび⑨、メタクリレートまたは生じ、かつこれら④、⑤、⑥、⑦の少なくとも1種は、⑧、⑨の少なくとも1種の化合物が次の不変性を有する。

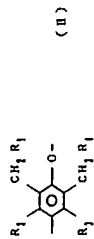
$$0.05 \leq \frac{(5)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 10$$

【ここで(1)、(2)、(3)、(4)および(5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④および⑤にそれぞれ対応する。

び⑥に記述する熱分解ガスクロマトグラムのピーク面積を要す。]

かつ該抽出物をクロロホルムにより11で1時間抽出することによって得られるクロロホルム抽出物をフェニレンエーテル樹脂組成物の酸が酸としてポリフェニレンエーテル樹脂組成物を基質として、11重量%以上の重量%以下であり、かつ該クロロホルム抽出物ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアルイルシアヌレートおよび/またはトリアルシリアレートを含むことを特徴とする樹脂

★。



(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および  $R_4$  は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$  の少なくとも1つは水素以外であり、かつ  $R_1 \sim R_4$  は同一でも異なっていてもよい。)